

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 905 170 A2

J1017 U.S. PTO  
10/008796  
11/13/01

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
31.03.1999 Patentblatt 1999/13

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08G 73/22, C08G 75/32,  
G03F 7/038

(21) Anmeldenummer: 98117334.7

(22) Anmeldetag: 12.09.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

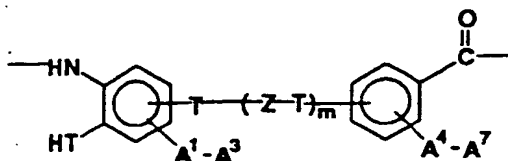
(71) Anmelder:  
SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
80333 München (DE)

(30) Priorität: 24.09.1997 DE 19742191

(72) Erfinder:  
• Sezi, Recai Dr.  
91341 Röttenbach (DE)  
• Keitmann, Michael  
91074 Herzogenaurach (DE)

### (54) Polybenzoxazol- und Polybenzothiazol-Vorstufen

(57) Die Polybenzoxazol- und Polybenzothiazol-Vorstufen nach der Erfindung weisen folgende Partialstruktur auf:



dabei gilt folgendes:

A<sup>1</sup> bis A<sup>7</sup> sind - unabhängig voneinander - H, F, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>;

T ist O oder S, und m ist 0 oder 1;

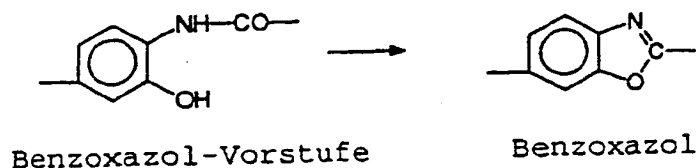
Z ist ein aromatischer oder heterocyclischer Rest.

EP 0 905 170 A2

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Polybenzoxazol- und Polybenzothiazol-Vorstufen sowie diese Vorstufen enthaltende Resistlösungen.

[0002] In der Mikroelektronik werden hochwärmebeständige Polymere als Schutz- und Isolierschichten benötigt. Derartige Polymere können als Dielektrikum zwischen zwei Metallebenen eingesetzt werden, beispielsweise bei Multi-Chip-Modulen sowie Speicher- und Logikchips, oder als Pufferschicht („Buffercoat“) zwischen dem Chip und seinem Gehäuse. Einige dieser Polymeren, beispielsweise Vorstufen aromatischer Polyimide (PI) und Polybenzoxazole (PBO), zeigen eine gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln sowie gute Filmbildungseigenschaften und können mittels kostengünstiger Schleudertechnik auf die elektronischen Bauteile aufgebracht werden. Die Vorstufen werden dann durch eine Temperaturbehandlung cyclisiert, d.h. in das entsprechende Polymer übergeführt, und erhalten damit ihre endgültigen Eigenschaften.



[0003] Bei der Cyclisierung verschwinden die polaren, hydrophilen Gruppierungen der PBO-Vorstufe (OH, NH und CO), die sonst die dielektrischen Eigenschaften und die Wasseraufnahme negativ beeinflussen wurden. Dies ist beispielsweise ein wesentlicher Vorteil von Polybenzoxazolen gegenüber Polyimiden und insbesondere gegenüber Hydroxyolyimiden. Die Cyclisierung ist aber nicht nur für die guten dielektrischen Eigenschaften und die geringe Wasseraufnahme des Endproduktes wichtig, sondern auch für dessen hohe Temperaturstabilität.

[0004] Die Anforderungen an das cyclisierte Endprodukt sind sehr hoch. So ist beispielsweise neben einer möglichst niedrigen Dielektrizitätskonstante und einer hohen thermischen Stabilität insbesondere eine geringe Feuchteaufnahme erforderlich. Die aufgenommene Feuchte beeinträchtigt nämlich nicht nur die elektrischen Eigenschaften, sondern kann auch die Korrosion der metallischen Leiterbahnen fördern oder bei hohen Temperaturen zu Blasenbildungen und Abplatzungen führen.

[0005] Polyimide und Polybenzoxazole haben gegenüber vielen anderen hochtemperaturstabilen Polymeren folgende Vorteile:

- Sie können - im Vergleich zum cyclisierten Endprodukt - als lösliche Vorstufe auf ein Substrat aufgebracht und anschließend cyclisiert werden, wobei die Löslichkeit und damit die Sensibilität gegenüber Lösemitteln und anderen Prozeßchemikalien stark abnimmt. Aus diesem Grunde ist beispielsweise die Verarbeitung von vorcyclisierten Polybenzoxazolen schwierig.
- Durch den Zusatz von geeigneten photoaktiven Komponenten zu den Vorstufen können photosensitive Zusammensetzungen hergestellt werden, wodurch eine kostengünstige direkte Strukturierung des Dielektrikums möglich wird. Polybenzoxazole haben gegenüber Polyimiden den weiteren Vorteil, daß sie im positiven Modus strukturierbar und wäßrig-alkalisch entwickelbar sind (siehe EP 0 023 662 B1, EP 0 264 678 B1 und EP 0 291 779 B1). Hierzu müssen die verwendeten PBO-Vorstufen im - vorzugsweise metallionenfreien - alkalischen Entwickler löslich sein.
- Benzocyclobuten (BCB), das in ähnlicher Weise verarbeitet und negativ strukturiert werden kann, hat eine wesentlich geringere Temperaturstabilität als Polyimid und Polybenzoxazol.

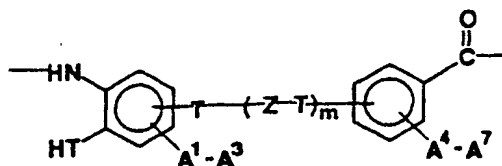
[0006] Eine weitere, im Zusammenhang mit der kostengünstigen Herstellung von mikroelektronischen Bauteilen wichtige Anforderung ist das Planarisierungsvermögen des Dielektrikums. Bei der Herstellung solcher Bauteile entstehen nämlich während der Aufbringung verschiedener Schichten Höhenunterschiede, die eine weitere Prozessierung, beispielsweise die lithographische Erzeugung feiner Strukturen, erschweren. Auf planarisiertem Untergrund können dagegen photolithographische Prozesse mit besserer Maßhaltigkeit und größeren Prozeßtoleranzen durchgeführt werden. Durch die Verwendung eines gut planarisierenden Dielektrikums können bei der Herstellung der Bauteile kostenintensive Schleifprozeduren (Chemical Mechanical Polishing; CMP) vermieden werden.

[0007] Alkalilösliche PBO-Vorstufen, die zur Herstellung von photosensitiven Zusammensetzungen geeignet sind, sind beispielsweise aus EP 0 023 662 B1, EP 0 264 678 B1, EP 0 291 779 B1 und DE 37 16 629 C2 bekannt; diese Vorstufen lassen sich auf dem Substrat cyclisieren (siehe dazu EP 0 291 778 B1). Die bekannten Polymeren zeigen jedoch nach der Cyclisierung (Überführung in das Polybenzoxazol) eine relativ hohe Feuchteaufnahme, beispielsweise

1,7 % (siehe EP 0 291 778 B1). Hinweise auf das Planarisierungsvermögen der hergestellten Polymeren gibt es nicht.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es, Polybenzoxazol- und Polybenzothiazol-Vorstufen bereitzustellen, die sowohl in organischen Lösemitteln als auch in metallionfreien wäßrig-alkalischen Entwicklern gut löslich sind, sich gut für photosensitive Zusammensetzungen eignen und mittels Schleudertechnik verarbeitet werden können. Die Vorstufen sollen ferner auf Substraten problemlos cyclisierbar sein und nach der Cyclisierung - neben einer hohen Temperaturstabilität - insbesondere eine sehr geringe Feuchtaufnahme und einen hohen Planarisierungsgrad aufweisen.

[0009] Dies wird erfindungsgemäß durch Polybenzoxazol- und Polybenzothiazol-Vorstufen erreicht, die folgende Partialstruktur enthalten:

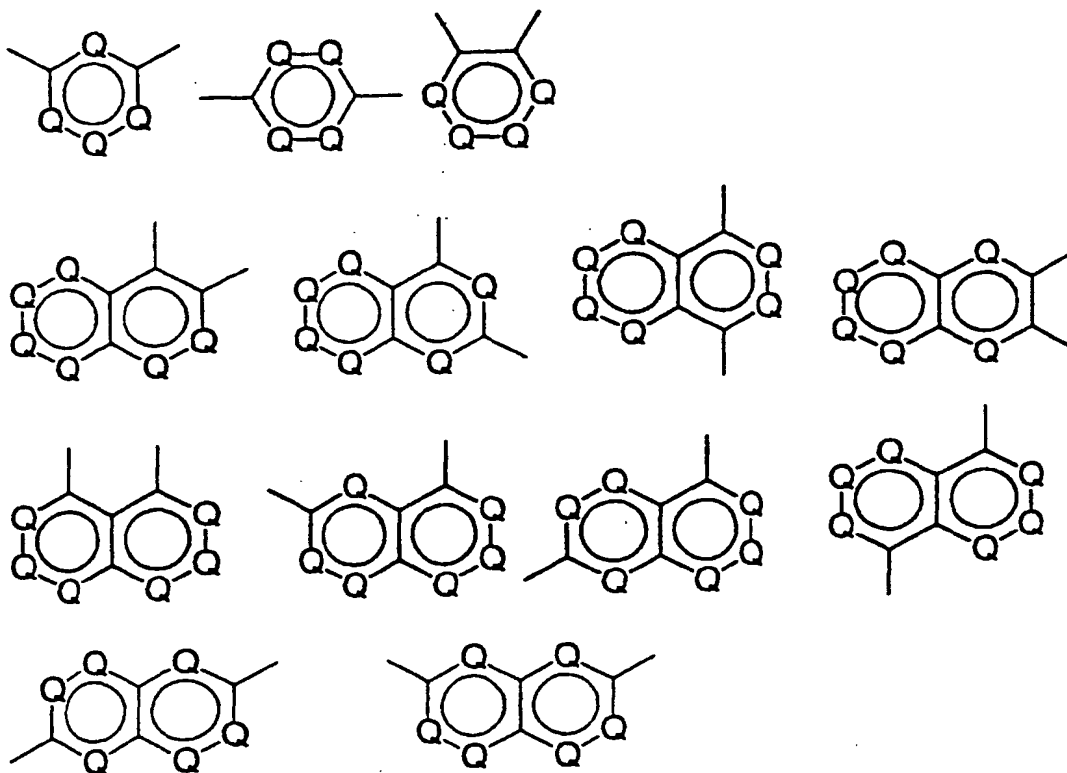


dabei gilt folgendes:

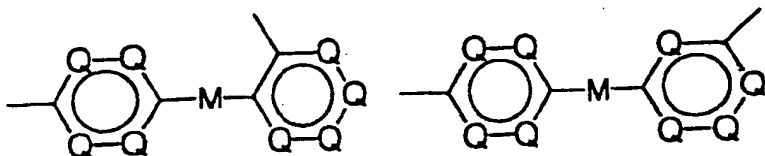
A<sup>1</sup> bis A<sup>7</sup> sind - unabhängig voneinander - H, F, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>;

T ist O oder S, und m ist 0 oder 1;

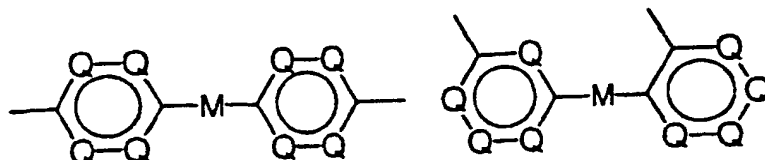
Z ist einer der folgenden Reste:



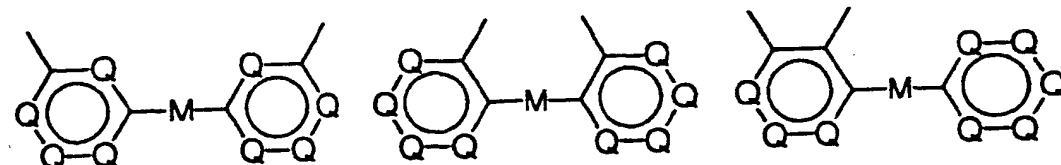
5



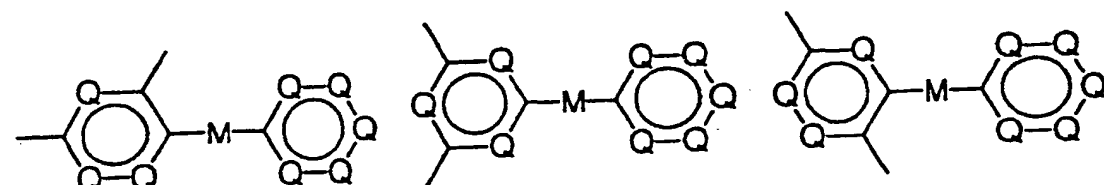
10



15



20



25



30

oder

35

mit Q = C-A oder N, mit A = H, F,  $(CH_2)_pCH_3$ ,  $(CF_2)_pCF_3$ ,  $O(CH_2)_pCH_3$ ,  $O(CF_2)_pCF_3$ ,  $CO(CH_2)_pCH_3$ ,  $CO(CF_2)_pCF_3$  mit p = 0 bis 8 (Kette linear oder verzweigt),  $OC(CH_3)_3$ ,  $OC(CF_3)_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $C_6F_5$ ,  $OC_6H_5$ ,  $OC_6F_5$ , Cyclopentyl, Perfluorocyclopentyl, Cyclohexyl oder Perfluorocyclohexyl, wobei in den isolierten aromatischen Ringen maximal 3 N-Atome pro Ring vorhanden sein dürfen und nur 2 N-Atome benachbart sein können und in den anellierten Ringsystemen maximal 2 N-Atome pro Ring vorhanden sein dürfen,

M = eine Einfachbindung,  $(CH_2)_n$ ,  $(CF_2)_n$ ,  $CH(CH_3)$ ,  $CH(CF_3)$ ,  $CF(CH_3)$ ,  $CF(CF_3)$ ,  $C(CH_3)_2$ ,  $C(CF_3)_2$ ,  $CH(C_6H_5)$ ,  $CH(C_6F_5)$ ,  $CF(C_6H_5)$ ,  $CF(C_6F_5)$ ,  $C(CH_3)(C_6H_5)$ ,  $C(CH_3)(C_6F_5)$ ,  $C(CF_3)(C_6H_5)$ ,  $C(CF_3)(C_6F_5)$ ,  $C(C_6H_5)_2$ ,  $C(C_6F_5)_2$ , CO,  $SO_2$ .

45

50

55

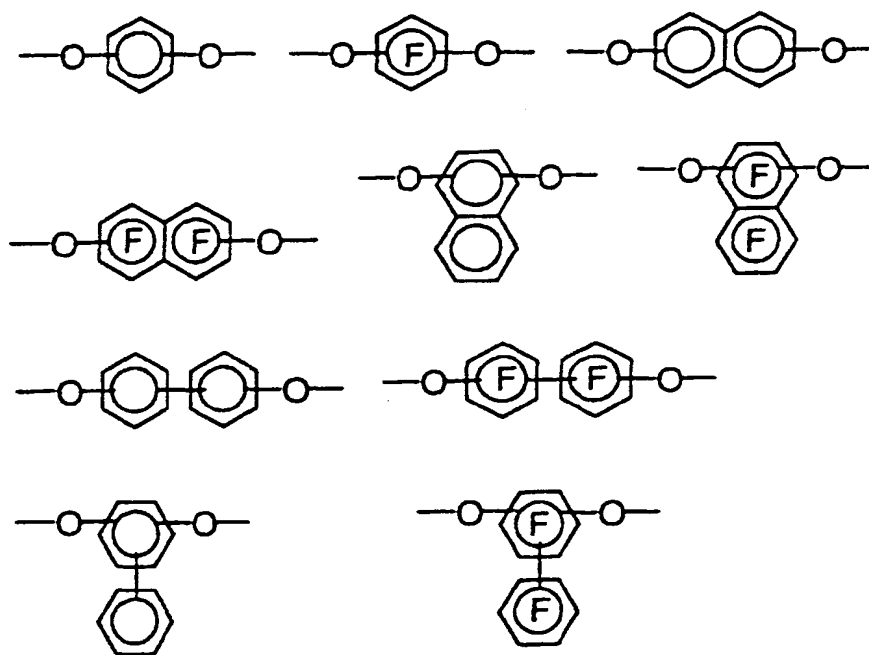
5

10

15

20

25



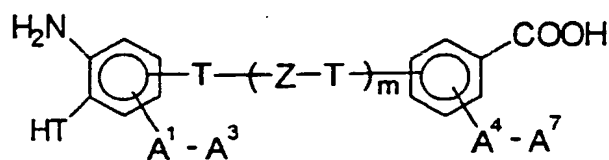
oder

mit der Maßgabe, daß bei  $Z = \text{Phenylen}$  (dies sind die ersten drei der vorstehend bei  $Z$  aufgeführten Reste mit  $Q = C-A$ ) oder  $m = 0$  mindestens einer der Reste  $A^1$  bis  $A^7 \neq H$  sein muß.

**[0010]** Polymer-Vorstufen der vorstehend angegebenen Struktur werden durch Polymerisation von entsprechenden o-Aminophenol-carbonsäuren bzw. o-Aminothiophenol-carbonsäuren hergestellt. Dabei wird die o-Aminophenol-carbonsäure bzw. die o-Aminothiophenol-carbonsäure in einem organischen Lösemittel bei einer Temperatur von 25 bis 130°C in Gegenwart eines geeigneten Polymerisationsagens polymerisiert. Das Agens ist beispielsweise Triphenylphosphit, das in einer äquimolaren Menge eingesetzt wird. Der Reaktionslösung kann vorteilhaft eine Base, wie Pyridin, und Lithium- oder Calciumchlorid zugesetzt werden (siehe dazu: „Macromolecules“, Vol. 18 (1985), Seiten 616 bis 622). Es ist aber auch möglich, die Polymerisation in Gegenwart von Triphenylphosphin (siehe DE 37 16 629 C2) oder Oxalylchlorid durchzuführen. Das entstandene Polymer wird dann durch Zutropfen der Reaktionslösung zu einem geeigneten Fällungsmittel ausgefällt. Das ausgefallene Polymer ist bereits nach der Filtration und der Trocknung einsatzbereit.

**[0011]** Die zur Herstellung der Polybenzoxazol- und Polybenzothiazol-Vorstufen nach der Erfindung eingesetzten o-Aminophenol-carbonsäuren und o-Aminothiophenol-carbonsäuren weisen folgende Struktur auf:

45



50

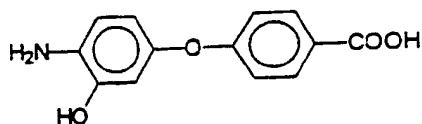
**[0012]** Diese Vorstufen sind Gegenstand folgender gleichzeitig eingereicherter deutscher Patentanmeldungen:

- Akt.Z. 197 42 194.6 - „o-Amino(thio)phenol-carbonsäuren und deren Herstellung“ (GR 97 P 3689);
- Akt.Z. 197 42 193.8 - „o-Amino(thio)phenol-carbonsäuren und deren Herstellung“ (GR 97 P 3692).

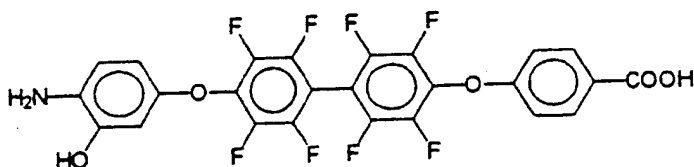
**[0013]** Im übrigen bedeutet die Charakterisierung „ $A^1-A^3$ “ und „ $A^4-A^7$ “ in der Strukturformel, daß die Aminophenyl-

gruppen Reste A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> bzw. A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup>, A<sup>6</sup> und A<sup>7</sup> aufweisen.

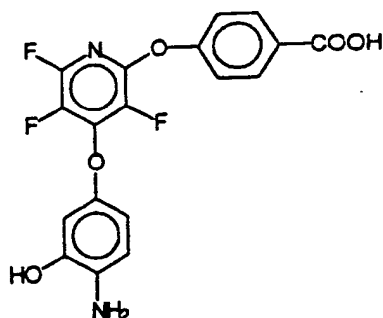
[0014] Beispiele für derartige o-Aminophenol-carbonsäuren sind: 4-(4-Amino-3-hydroxy-phenoxy)-benzoesäure



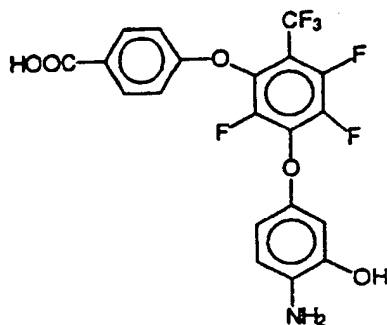
4-(4-Amino-3-hydroxy-phenoxy)-4'-(4-carboxy-phenoxy)-octafluorbiphenyl



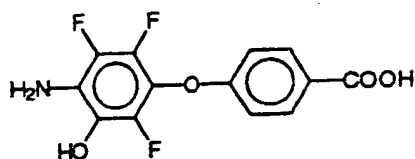
4-(4-Amino-3-hydroxy-phenoxy)-2-(4-carboxy-phenoxy)-3,5,6-trifluorpyridin



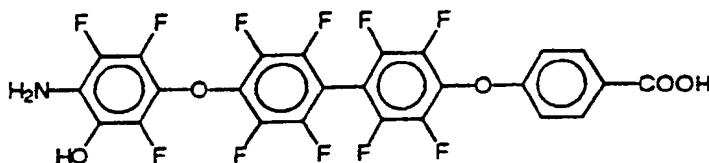
4-(4-Amino-3-hydroxy-phenoxy)-2-(4-carboxy-phenoxy)-1-trifluormethyl-3,5,6-trifluorbenzol



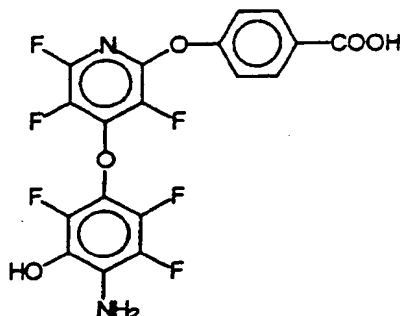
4-(4-Amino-3-hydroxy-2,5,6-trifluor-phenoxy)-benzoesäure



4-(4-Amino-3-hydroxy-2,5,6-trifluor-phenoxy)-4'-(4-carboxyphenoxy)-octafluorbiphenyl



4-(4-Amino-3-hydroxy-2,5,6-trifluor-phenoxy)-2-(4-carboxyphenoxy)-3,5,6-trifluorpyridin



**[0015]** Besonders geeignete Lösemittel für die Polymersynthese sind Dimethylacetamid,  $\gamma$ -Butyrolacton und N-Methylpyrrolidon. Prinzipiell kann jedoch jedes Lösemittel verwendet werden, in dem die Ausgangskomponenten gut löslich sind. Besonders geeignete Fällungsmittel sind Wasser und Gemische von Wasser mit verschiedenen Alkoholen, beispielsweise Ethanol und Isopropanol.

**[0016]** Die Polymer-Vorstufen nach der Erfindung sind in vielen organischen Lösemitteln, wie Aceton, Cyclohexanon, Diethylenglykolmono- bzw. -diethylether, N-Methylpyrrolidon,  $\gamma$ -Butyrolacton, Ethyllactat, Tetrahydrofuran und Essigsäureethylester, sowie in metallionenfreien wäßrig-alkalischen Entwicklern gut löslich und lassen sich mittels Schleudertechnik problemlos verarbeiten. Nach der Cyclisierung auf dem Substrat zeigen die dabei erhaltenen Polybenzoxazole und Polybenzothiazole eine sehr geringe Feuchteaufnahme, einen hohen Planarisierungsgrad und eine hohe Temperaturstabilität.

**[0017]** Die Polymer-Vorstufen nach der Erfindung sind mit Diazoketonen verträglich und eignen sich deshalb vorteilhaft für Photoresistlösungen, die - gelöst in einem Lösemittel - eine Polybenzoxazol- oder Polybenzothiazol-Vorstufe und eine photoaktive Komponente auf Diazoketonbasis aufweisen. Derartige photoaktive Zusammensetzungen zeigen überraschenderweise eine hohe Auflösung und eine sehr gute Filmqualität. In den Photoresistlösungen liegt das Gewichtsverhältnis von Polybenzoxazol- bzw. Polybenzothiazol-Vorstufe zu Diazochinon vorteilhaft zwischen 1:20 und 20:1, vorzugsweise zwischen 1:10 und 10:1.

**[0018]** Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

Herstellung einer o-Aminophenol-carbonsäure: 4-(4-Amino-3-hydroxy-phenoxy)-4'-(4-carboxy-phenoxy)octafluorbi-phenyl

**[0019]** 37,4 g Decafluorbiphenyl (0,112 mol) werden in 700 ml Dimethylformamid gelöst und mittels eines Kryostaten auf  $-10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, dann wird innerhalb von 2 h eine Lösung von 29,8 g Kalium-4-benzyloxycarbonylphenolat (0,112 mol) in 300 ml Dimethylformamid zugetropft. Nach 48 h bei  $-10^{\circ}\text{C}$  ist das Kaliumsalz umgesetzt. Dann wird das Dimethylformamid in einem Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und über eine Kieselgelsäule filtriert. Die erhaltene klare Lösung wird im Rotationsverdampfer eingedunstet, bis ein weißer Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird dann in n-Hexan gerührt, über ein Faltenfilter abfiltriert und anschließend in einem Vakuum-schrank 48 h unter Stickstoff bei  $40^{\circ}\text{C}/10$  mbar getrocknet.

**[0020]** 49,9 g des auf diese Weise hergestellten 4-(4-Benzyloxycarbonyl-phenoxy)-nonafluorbiphenyl (0,092 mol) und 26,1 g Kalium-4-nitro-3-benzyloxy-phenolat (0,092 mol) werden in 400 ml Dimethylformamid gelöst, und die Lösung wird auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt; nach 24 h ist die Reaktion vollständig abgelaufen.

**[0021]** Dann wird das Lösemittel in einem Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene feste Rückstand wird dreimal

mit Methanol gewaschen, über einen Büchnertrichter abfiltriert und anschließend in einem Vakuumschrank 48 h unter Stickstoff bei 40°C/10 mbar getrocknet.

[0022] 49,9 g des auf diese Weise hergestellten 4-(4-Nitro-3-benzyloxy-phenoxy)-4'-(4-benzyloxycarbonyl-phenoxy)-octafluorbiphenyl (0,065 mol) werden in 400 ml eines Gemisches von Tetrahydrofuran und Essigsäureethylester (Volumenverhältnis 1:1) gelöst, und zu der Lösung werden 5 g Pd/C (Palladium/Kohlenstoff) gegeben. Dann wird bei Raumtemperatur in einem Autoklaven unter starkem Rühren mit Wasserstoff bei einem Druck von 1 bar hydriert; nach 3 Tagen wird die Reaktion beendet. Die gelbbraune Lösung wird in einem Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingedunstet und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen; dabei fällt das Reaktionsprodukt kristallin aus. Anschließend wird das Reaktionsprodukt abgetrennt und in einem Vakuumschrank 48 h unter Stickstoff bei 40°C/10 mbar getrocknet.

## Beispiel 2

### Herstellung einer PBO-Vorstufe

[0023] 55,7 g entsprechend Beispiel 1 hergestelltes 4-(4-Amino-3-hydroxy-phenoxy)-4'-(4-carboxy-phenoxy)-octafluorbiphenyl (0,1 mol) werden in 370 ml destilliertem N-Methylpyrrolidon gelöst. Zu dieser Lösung tropft man bei 0°C langsam eine Lösung von 13 g Oxalylchlorid (0,102 mol) in 85 ml  $\gamma$ -Butyrolacton. Nach der Zugabe wird noch 2 h bei 0°C und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man - zur vollständigen Umsetzung - bei 0°C eine Lösung von 20 ml Pyridin in 100 ml N-Methylpyrrolidon hinzu und rührt weitere 24 h bei Raumtemperatur. Die gelbbraune Lösung wird dann über einen Büchnertrichter filtriert und unter starkem Rühren zu einem Gemisch von Isopropanol und Wasser (1:3) getropft. Die Menge des Fällungsmittels (Isopropanol/Wasser) wird dabei so gewählt, daß sie dem 10fachen der Reaktionslösung entspricht. Das ausgefallene Polymer wird über einen Büchnertrichter abfiltriert und dreimal mit einer 1 %igen Ammoniaklösung gewaschen. Nach der Reinigung wird das Polymer in einem Vakuumschrank 72 h unter Stickstoff bei 40°C/10 mbar getrocknet.

[0024] Die auf diese Weise hergestellte PBO-Vorstufe ist in Lösemitteln wie N-Methylpyrrolidon,  $\gamma$ -Butyrolacton, Aceton, Tetrahydrofuran, Cyclopentanone, Diethylen glykolmonoethylether, Ethyllactat und Ethanol sowie in kommerziell erhältlichen metallionfreien wäßrig-alkalischen Entwicklern, wie NMD-W (Tokyo Ohka), gut löslich.

## Beispiel 3

### Bestimmung der Feuchteaufnahme

[0025] 4 g der PBO-Vorstufe nach Beispiel 2 werden in 12 g destilliertem N-Methylpyrrolidon gelöst. Die Lösung wird mittels einer mit einem Vorfilter versehenen Plastikspritze auf ein Substrat in Form einer gereinigten, getrockneten und genau abgewogenen Siliziumscheibe (Wafer) aufgetragen und in einer Schleuderapparatur (Typ ST 146, Convac) geschleudert. Der auf dem Substrat entstandene Film wird zunächst auf einer Heizplatte bei 120°C vorgetrocknet und anschließend - für die Cyclisierung (auf dem Substrat) - in einem programmierbaren Laborofen ("Sirius Junior", LP-Thermtech AG) unter Stickstoff auf 350°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 1 h getempert; dann wird abgekühlt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit beträgt jeweils 5°C/min.

[0026] Das beschichtete Substrat wird in eine tarierte Mikrowaage (Typ AT 261 Deltarange, Mettler Toledo) mit einer abgedichteten Kammer gestellt, in der sich Phosphorpentoxid als Trocknungsmittel befindet. Das nach 24 h ermittelte Gesamtgewicht beträgt 11,24863 g. Hieraus ergibt sich für das cyclisierte Polymer ein Gewicht von 0,16321 g (Gewicht der reinen Siliziumscheibe 11,08542 g). Das Phosphorpentoxid wird dann durch eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung ersetzt und in der Kammer eine relative Feuchtigkeit (23°C) von 76 % eingestellt. Nach weiteren 24 h Lagerung erhöht sich das Gewicht des Films auf 0,16424 g. Hieraus ergibt sich eine Feuchteaufnahme von 0,63 %. Eine nicht-beschichtete Siliziumscheibe zeigt unter gleichen Bedingungen keine Feuchteaufnahme.

## Beispiel 4

### Bestimmung des Planarisierungsgrades

[0027] Das Planarisierungsvermögen von aus den Vorstufen nach der Erfindung durch Cyclisierung auf einem Substrat hergestellten Polybenzoxazolen wird an Siliziumwafern mit 1,2  $\mu$ m hohen Aluminiumstrukturen (Planarisierungswafer) bestimmt. Der Planarisierungsgrad ist für die periodischen 5  $\mu$ m-Strukturen (= Linien- und Grabenbreite; alternierend) angegeben. Die Bestimmung des Planarisierungsgrades erfolgt nach D.S. Soane und Z. Martynenko: „Polymers in Microelectronics - Fundamentals and Applications“, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1989, Seiten 189 bis 191.

[0028] Die PBO-Vorstufe nach Beispiel 2 wird - wie in Beispiel 3 - auf einen Planarisierungswafer (Substrat) aufge-



bracht und cyclisiert. Der cyclisierte Film weist eine Dicke von 2,0 µm auf; der Planarisierungsgrad beträgt 75 %.

#### Beispiel 5

##### 5 Photostrukturierung

**[0029]** 4 g der PBO-Vorstufe nach Beispiel 2 werden zusammen mit 1 g eines Diesters aus Bisphenol A und Naphthochinondiazid-5-sulfonsäure (photoaktive Komponente) in 15 g N-Methylpyrrolidon gelöst. Diese Photoresistlösung wird mittels einer mit einem Vorfilter versehenen Plastikspritze auf ein Substrat in Form einer gereinigten und getrockneten Siliciumscheibe (Wafer) aufgetragen und in einer Schleuderapparatur (Typ ST 146, Convac) geschleudert. Der auf dem Substrat entstandene Resistfilm wird zunächst auf einer Heizplatte bei 120°C vorgetrocknet und anschließend in einer Belichtungsapparatur (Typ 121, Karl Süss) durch eine Maske belichtet. Nach der Entwicklung mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler (NMD-W, Tokyo Ohka, 1:1 mit Wasser verdünnt) und der Cyclisierung (auf dem Substrat) bei 350°C entsprechend Beispiel 3 werden hochtemperaturstabile Resiststrukturen mit einer Auflösung von 2 µm bei einer Schichtdicke von 2 µm erhalten.

#### Beispiel 6

##### Herstellung einer PBO-Vorstufe und Bestimmung der Eigenschaften

**[0030]** Analog zu Beispiel 2 wird eine PBO-Vorstufe hergestellt, wobei - unter sonst gleichen Bedingungen - als o-Aminophenolcarbonsäure 4-(4-Amino-3-hydroxy-phenoxy)-2-(4-carboxyphenoxy)-3,5,6-trifluorpyridin (0,1 mol, d.h. 39,2 g) eingesetzt wird. Die o-Aminophenol-carbonsäure wird - analog Beispiel 1 - aus Pentafluorpyridin, Kalium-4-benzyloxycarbonylphenolat und Kalium-4-nitro-3-benzyloxy-phenolat hergestellt.

**[0031]** Die erhaltene PBO-Vorstufe ist in den in Beispiel 2 aufgeführten Lösemitteln gut löslich. Bei dieser Vorstufe wird eine Feuchteaufnahme von 0,75 % (siehe Beispiel 3) und ein Planarisierungsgrad von 77 % (siehe Beispiel 4) ermittelt. Nach der entsprechend Beispiel 5 durchgeführten Photostrukturierung und Cyclisierung auf dem Substrat werden hochtemperaturstabile Resiststrukturen mit einer Auflösung von 2 µm bei einer Schichtdicke von 1,9 µm erhalten.

#### Beispiel 7

##### Herstellung einer PBO-Vorstufe und Bestimmung der Eigenschaften

**[0032]** Analog zu Beispiel 2 wird eine PBO-Vorstufe hergestellt, wobei - unter sonst gleichen Bedingungen - als o-Aminophenolcarbonsäure 4-(4-Amino-3-hydroxy-phenoxy)-2-(4-carboxy-phenoxy)-1-trifluormethyl-3,5,6-trifluorbenzol (0,1 mol, d.h. 45,9 g) eingesetzt wird. Die o-Aminophenol-carbonsäure wird - analog Beispiel 1 - aus Octafluortoluol, Kalium-4-benzyloxycarbonylphenolat und Kalium-4-nitro-3-benzyloxy-phenolat hergestellt.

**[0033]** Die erhaltene PBO-Vorstufe ist in den in Beispiel 2 aufgeführten Lösemitteln gut löslich. Bei dieser Vorstufe wird eine Feuchteaufnahme von 0,71 % (siehe Beispiel 3) und ein Planarisierungsgrad von 82 % (siehe Beispiel 4) ermittelt. Nach der entsprechend Beispiel 6 durchgeführten Photostrukturierung und Cyclisierung auf dem Substrat werden hochtemperaturstabile Resiststrukturen mit einer Auflösung von 2 µm bei einer Schichtdicke von 2,1 µm erhalten.

#### Beispiel 8

##### Herstellung einer PBO-Vorstufe und Bestimmung der Eigenschaften

**[0034]** Analog zu Beispiel 2 wird eine PBO-Vorstufe hergestellt, wobei - unter sonst gleichen Bedingungen - als o-Aminophenolcarbonsäure 4-(4-Amino-3-hydroxy-phenoxy)-benzoesäure (0,1 mol, d.h. 24,5 g) eingesetzt wird. Die o-Aminophenolcarbonsäure wird - über 4-(4-Nitro-3-benzyloxy-phenoxy)benzoesäurebenzylester - aus 5-Fluor-2-nitrophenyl-benzylether und dem Kaliumsalz von 4-Hydroxybenzoesäurebenzylester hergestellt (siehe dazu Beispiel 1).

**[0035]** Die erhaltene PBO-Vorstufe ist in den in Beispiel 2 aufgeführten Lösemitteln gut löslich. Bei dieser Vorstufe wird eine Feuchteaufnahme von 0,76 % (siehe Beispiel 3) und ein Planarisierungsgrad von 82 % (siehe Beispiel 4) ermittelt. Nach der entsprechend Beispiel 6 durchgeführten Photostrukturierung und Cyclisierung auf dem Substrat werden hochtemperaturstabile Resiststrukturen mit einer Auflösung von 2 µm bei einer Schichtdicke von 2 µm erhalten.

## Beispiel 9

Herstellung einer PBO-Vorstufe und Bestimmung der Eigenschaften

- 5 [0036] Analog zu Beispiel 2 wird eine PBO-Vorstufe hergestellt, wobei - unter sonst gleichen Bedingungen - als o-Aminophenolcarbonsäure 4-(4-Amino-3-hydroxy-2,5,6-trifluor-phenoxy)benzoesäure (0,1 mol, d.h. 29,9 g) eingesetzt wird. Die o-Aminophenol-carbonsäure wird - über 4-(4-Nitro-3-hydroxy-2,5,6-trifluor-phenoxy)-benzoesäurebenzylester - aus Pentafluor-nitrobenzol und 4-Hydroxy-benzoesäurebenzylester hergestellt (siehe Beispiel 1).
- 10 [0037] Die erhaltene PBO-Vorstufe ist in den in Beispiel 2 aufgeführten Lösemitteln gut löslich. Bei dieser Vorstufe wird eine Feuchteaufnahme von 0,71 % (siehe Beispiel 3) und ein Planarisierungsgrad von 83 % (siehe Beispiel 4) ermittelt. Nach der entsprechend Beispiel 6 durchgeführten Photostrukturierung und Cyclisierung auf dem Substrat werden hochtemperaturstabile Resiststrukturen mit einer Auflösung von 2 µm bei einer Schichtdicke von 2,2 µm erhalten.

## 15 Beispiel 10

Herstellung einer PBO-Vorstufe und Bestimmung der Eigenschaften

- 20 [0038] Analog zu Beispiel 2 wird eine PBO-Vorstufe hergestellt, wobei - unter sonst gleichen Bedingungen - als o-Aminophenolcarbonsäure 4-(4-Amino-3-hydroxy-2,5,6-trifluor-phenoxy)-4'-(4-carboxy-phenoxy)-octafluorbiphenyl (0,1 mol, d.h. 61,1 g) eingesetzt wird. Die o-Aminophenol-carbonsäure wird über 4-(4-Nitro-3-hydroxy-2,5,6-trifluor-phenoxy)-4'-(4-benzyloxycarbonyl-phenoxy)-octafluorbiphenyl hergestellt (siehe dazu Beispiel 1), das durch Umsetzung von 4-(4-Benzyloxycarbonylphenoxy)-nonafluorbiphenyl, hergestellt aus Decafluorbiphenyl und Kalium-4-benzyloxycarbonylphenolat, mit 4-Nitro-tetrafluorphenol erhalten wird.
- 25 [0039] Die erhaltene PBO-Vorstufe ist in den in Beispiel 2 aufgeführten Lösemitteln gut löslich. Bei dieser Vorstufe wird eine Feuchteaufnahme von 0,61 % (siehe Beispiel 3) und ein Planarisierungsgrad von 74 % (siehe Beispiel 4) ermittelt. Nach der entsprechend Beispiel 6 durchgeführten Photostrukturierung und Cyclisierung auf dem Substrat werden hochtemperaturstabile Resiststrukturen mit einer Auflösung von 2 µm bei einer Schichtdicke von 1,8 µm erhalten.

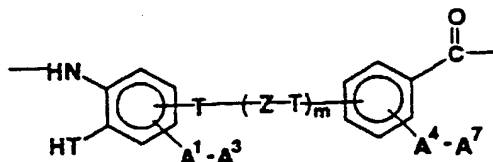
## 30 Beispiel 11

Herstellung einer PBO-Vorstufe und Bestimmung der Eigenschaften

- 35 [0040] Analog zu Beispiel 2 wird eine PBO-Vorstufe hergestellt, wobei - unter sonst gleichen Bedingungen - als o-Aminophenolcarbonsäure 4-(4-Amino-3-hydroxy-2,5,6-trifluor-phenoxy)-2-(4-carboxy-phenoxy)-3,5,6-trifluorpyridin (0,1 mol, d.h. 44,6 g) eingesetzt wird. Die o-Aminophenol-carbonsäure wird über 4-(4-Nitro-3-hydroxy-2,5,6-trifluor-phenoxy)-2-(4-benzyloxycarbonyl-phenoxy)-3,5,6-trifluorpyridin hergestellt (siehe dazu Beispiel 1), das durch Umsetzung von 2-(4-Benzyloxycarbonyl-phenoxy)-3,4,5,6-tetrafluorpyridin, hergestellt aus Pentafluorpyridin und Kalium-4-benzyloxycarbonylphenolat, mit 4-Nitro-tetrafluorphenol erhalten wird.
- 40 [0041] Die erhaltene PBO-Vorstufe ist in den in Beispiel 2 aufgeführten Lösemitteln gut löslich. Bei dieser Vorstufe wird eine Feuchteaufnahme von 0,73 % (siehe Beispiel 3) und ein Planarisierungsgrad von 75 % (siehe Beispiel 4) ermittelt. Nach der entsprechend Beispiel 6 durchgeführten Photostrukturierung und Cyclisierung auf dem Substrat werden hochtemperaturstabile Resiststrukturen mit einer Auflösung von 2 µm bei einer Schichtdicke von 2 µm erhalten.

## 45 Patentansprüche

1. Polybenzoxazol- und Polybenzothiazol-Vorstufen, **gekennzeichnet** durch folgende Partialstruktur:

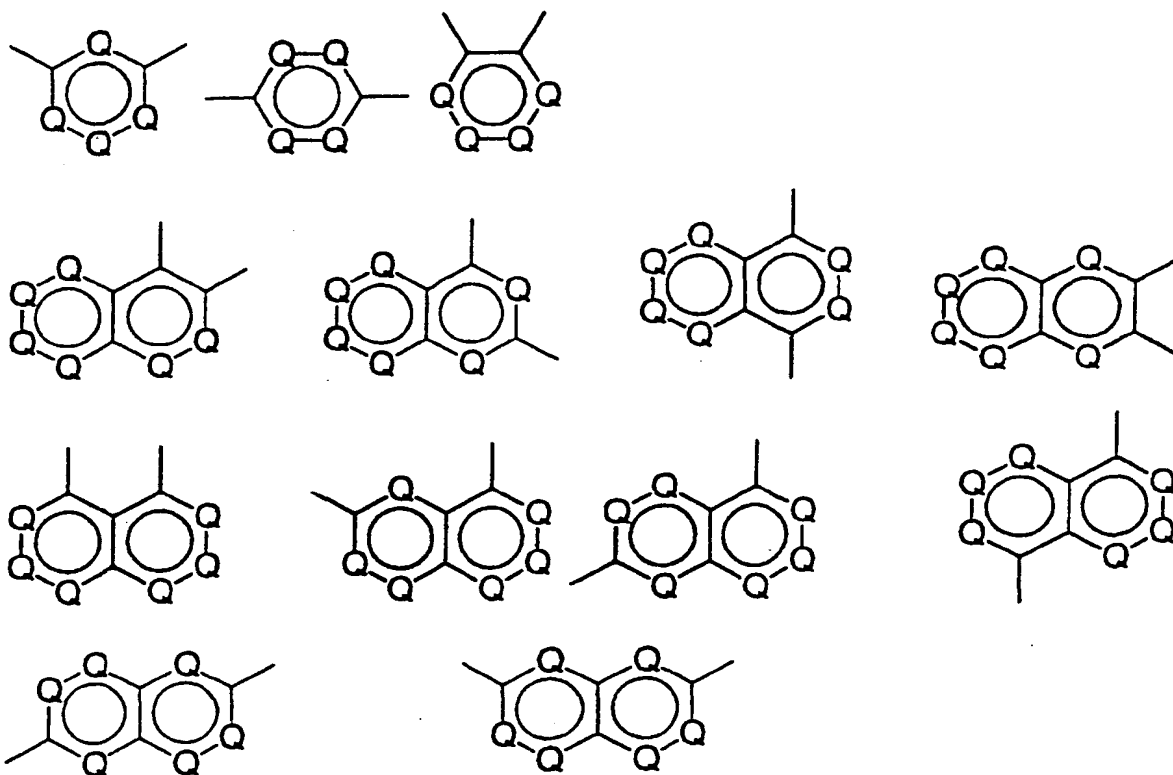


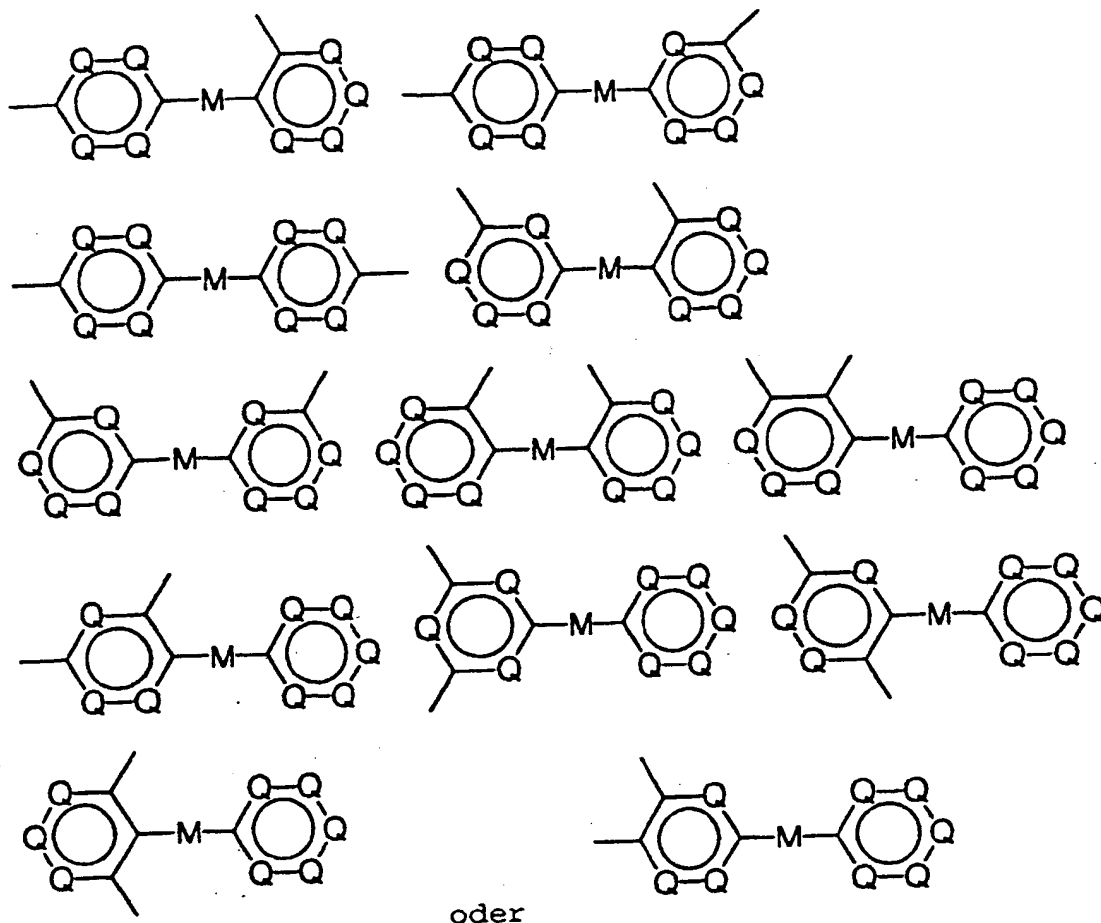
wobei folgendes gilt:

A<sup>1</sup> bis A<sup>7</sup> sind - unabhängig voneinander - H, F, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>;

T ist O oder S, und m ist 0 oder 1;

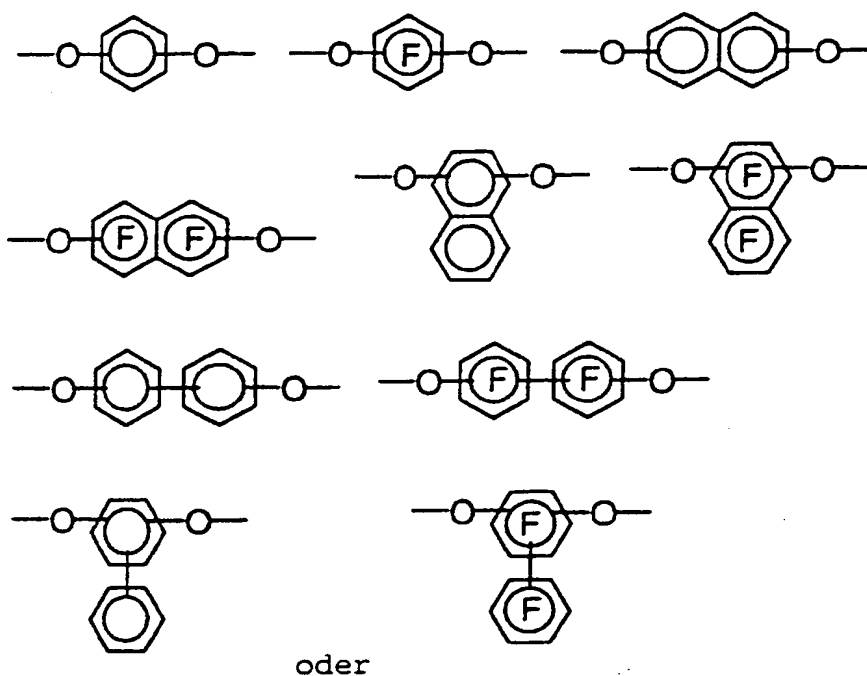
Z ist einer der folgenden Reste:





mit Q = C-A oder N, mit A = H, F,  $(CH_2)_pCH_3$ ,  $(CF_2)_pCF_3$ ,  $O(CH_2)_pCH_3$ ,  $O(CF_2)_pCF_3$ ,  $CO(CH_2)_pCH_3$ ,  $CO(CF_2)_pCF_3$  mit p = 0 bis 8 (Kette linear oder verzweigt),  $OC(CH_3)_3$ ,  $OC(CF_3)_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $C_6F_5$ ,  $OC_6H_5$ ,  $OC_6F_5$ , Cyclopentyl, Perfluorocyclopentyl, Cyclohexyl oder Perfluorcyclohexyl, wobei in den isolierten aromatischen Ringen maximal 3 N-Atome pro Ring vorhanden sein dürfen und nur 2 N-Atome benachbart sein können und in den anellierten Ringsystemen maximal 2 N-Atome pro Ring vorhanden sein dürfen,

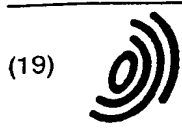
M = eine Einfachbindung,  $(CH_2)_n$ ,  $(CF_2)_n$ ,  $CH(CH_3)$ ,  $CH(CF_3)$ ,  $CF(CH_3)$ ,  $CF(CF_3)$ ,  $C(CH_3)_2$ ,  $C(CF_3)_2$ ,  $CH(C_6H_5)$ ,  $CH(C_6F_5)$ ,  $CF(C_6H_5)$ ,  $CF(C_6F_5)$ ,  $C(CH_3)(C_6H_5)$ ,  $C(CH_3)(C_6F_5)$ ,  $C(CF_3)(C_6H_5)$ ,  $C(CF_3)(C_6F_5)$ ,  $C(C_6H_5)_2$ ,  $C(C_6F_5)_2$ , CO,  $SO_2$ .



mit der Maßgabe, daß bei Z = Phenylen oder m = 0 mindestens einer der Reste A<sup>1</sup> bis A<sup>7</sup> ≠ H sein muß.

2. Photoresistlösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Polybenzoxazol- oder Polybenzothiazol-Vorstufe nach Anspruch 1 und ein Diazoketon als photoaktive Komponente, gelöst in einem organischen Lösemittel, enthalten.
3. Photoresistlösungen nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis von Polybenzoxazol- bzw. Polybenzothiazol-Vorstufe zu Diazochinon zwischen 1:20 und 20:1 liegt, vorzugsweise zwischen 1:10 und 10:1.





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 905 170 A3

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
12.01.2000 Patentblatt 2000/02

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C08G 73/22, C08G 75/32,  
G03F 7/038

(43) Veröffentlichungstag A2:  
31.03.1999 Patentblatt 1999/13

(21) Anmeldenummer: 98117334.7

(22) Anmeldetag: 12.09.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

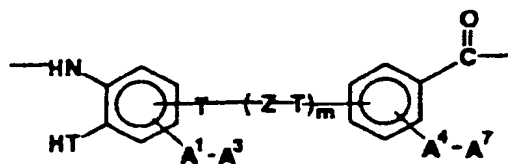
(71) Anmelder:  
SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
80333 München (DE)

(30) Priorität: 24.09.1997 DE 19742191

(72) Erfinder:  
• Sezi, Recai Dr.  
91341 Röttenbach (DE)  
• Keitmann, Michael  
91074 Herzogenaurach (DE)

(54) Polybenzoxazol- und Polybenzothiazol-Vorstufen

(57) Die Polybenzoxazol- und Polybenzothiazol-Vorstufen nach der Erfindung weisen folgende Partialstruktur auf:



dabei gilt folgendes:

A<sup>1</sup> bis A<sup>7</sup> sind - unabhängig voneinander - H, F, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>;  
T ist O oder S, und m ist 0 oder 1;  
Z ist ein aromatischer oder heterocyclischer Rest.

EP 0 905 170 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

der nach Regel 45 des Europäischen Patent-  
Übereinkommens für das weitere Verfahren als  
europäischer Recherchenbericht gilt

Nummer der Anmeldung

EP 98 11 7334

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 10, 9. März 1987 (1987-03-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 67818y, IGNATENKO ET AL.: "BIS(3-AMINO-4-HYDROXYPHENOXY)PERFLUOROARY LENES AS MONOMERS FOR PRODUCING POLYBENZOXAZOLES WITH HIGHER THERMAL AND HYDROLYTIC STABILITY" XP002088350 * Zusammenfassung * & SU 1 205 518 A	1	C08G73/22 C08G75/32 G03F7/038
A	DE 26 47 004 A (KORSCHAK VASILIJ VLADIMIROVITS; ZEITLIN GENRICH MARKOVITSCH; KULAGIN VJ) 20. April 1978 (1978-04-20) * Ansprüche 1-3 *	1	
A	FR 2 595 362 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 11. September 1987 (1987-09-11) * Ansprüche 9-13 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08G G03F
UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE			
<p>Die Recherchenabteilung ist der Auffassung, daß ein oder mehrere Ansprüche, den Vorschriften des EPU in einem solchen Umfang nicht entspricht bzw. entsprechen, daß sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik für diese Ansprüche nicht, bzw. nur teilweise, möglich sind.</p> <p>Vollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Unvollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Nicht recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Grund für die Beschränkung der Recherche:</p> <p>Siehe Ergänzungsblatt C</p>			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		14. Oktober 1999	
		Prüfer	
		Glanddier, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
<p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (03.82) (P04C) (39)





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER  
TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 7334

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	EP 0 733 665 A (SIEMENS AG) 25. September 1996 (1996-09-25) * Ansprüche 1-9 * -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)

EPO FORM 1503 03.02 (P04C12)



Europäisches  
Patentamt

UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE  
ERGÄNZUNGSBLATT C

Nummer der Anmeldung

EP 98 11 7334

Unvollständig recherchierte Ansprüche:  
1-3

Grund für die Beschränkung der Recherche:

Die geltenden Patentansprüche 1-3 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Produkte, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 84 EPÜ auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art. 83 EPÜ in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Produkte in Beispiele 1-11.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 7334

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(en) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
SU 1205518	A	30-09-1986	KEINE		
DE 2647004	A	20-04-1978	KEINE		
FR 2595362	A	11-09-1987	JP 62207332	A	11-09-1987
			JP 7055984	B	14-06-1995
			JP 63000318	A	05-01-1988
			DE 3707125	A	10-09-1987
			GB 2188936	A,B	14-10-1987
			IT 1202647	B	09-02-1989
EP 0733665	A	25-09-1996	DE 59600371	D	03-09-1998
			JP 8269198	A	15-10-1996
			US 5688631	A	18-11-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DOCKET NO: UUH-11987

SERIAL NO: \_\_\_\_\_

APPLICANT: Joerg Hausmann et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100